

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/008856 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/32 //**
(A01N 43/32, 47:12)

Randall, Even [US/DE]; Birkenweg 3, 67283 Obrigheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006891

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2003 (30.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 520.6 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **AMMERMAN**, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppenheim (DE). **STIERL**, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). **SCHÖFL**, Ulrich [DE/DE]; Luftschiffing 22c, 68782 Brühl (DE). **SCHELBERGER**, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, 67161 Gönheim (DE). **SCHERER**, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str.30, 76829 Godramstein (DE). **HENNINGSSEN**, Michael [DE/DE]; Tulpenstr. 7, 67227 Frankenthal (DE). **GOLD**,

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

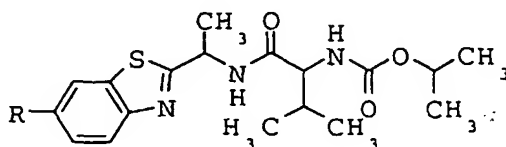
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

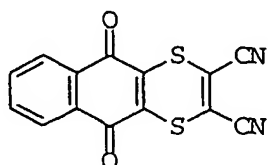
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN



(I)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to fungicide mixtures containing a synergically active quantity of A) at least one valinamide derivative of formula (I) wherein R is halogen, and B) a compound of formula (II). Said invention also relates to methods for fighting harmful mushrooms by the mixtures of said compounds (I) and (II) and to the use of the compounds for producing said mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend A) mindestens ein Valinamiderivat der Formel (I), in der R Halogen bedeutet, und B) die Verbindung der Formel (II) in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Fungizide Mischungen

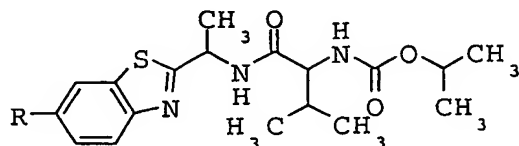
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) mindestens ein Valinamidderivat der Formel I

10



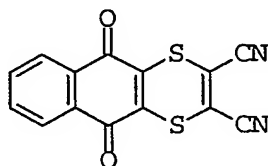
I

15 in der R Halogen bedeutet,

und

B) die Verbindung der Formel II

20



II

25 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger

30 Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schädlinge sind in JP-A 09/323 984 beschrieben.

35 Die Verbindung II, (common name: dithianon) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind ebenfalls aus der Literatur bekannt [vgl. GB-A 857 383].

Aus EP-A 610 764 sind fungizide Mischungen von bestimmten phenyl-

40 substituierten Valinamiden mit u. a. Dithianon bekannt.

Ihre Wirkung, insbesondere die Dauerwirkung, ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend.

45 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei

2

verringerten Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung, insbesondere eine verbesserte Dauerwirkung, gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

- 5 Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder bei Anwendung der Verbindungen I und II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

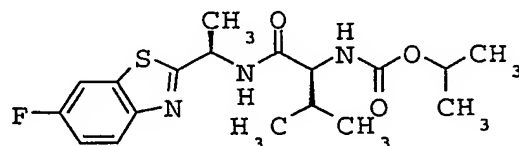
10

In Formel I bedeutet R ein Halogenatom, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Fluor.

- Die Erfindung betrifft sämtliche Stereoisomere der Formel I. Bevorzugt ist das R,S-Isomere.

Für die erfindungsgemäßen Mischungen wird die Verbindung Ia (common name: benthiavalicarb) besonders bevorzugt.

20



Ia

- 25 Üblicherweise setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

30

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der

- 35 Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Obstpflanzen, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

- Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äp-

3

feldn, *Septoria tritici* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, 5 *Plasmopara viticola* und *Phomopsis viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihen- 10 folge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 10:1, vorzugsweise 1:20 bis 5:1, insbesondere 1:15 bis 2:1 angewandt. 15

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen I bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200 20 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

25 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.

30 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem 35 Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form 40 von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in 45 jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

5

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy-ethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

40

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

5

Die Verbindungen I und II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schäd-
pilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flä-
chen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge
5 der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Aus-
bringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall
durch die Schädpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthal-
10 ten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-
Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form klein-
ster Tropfen geeignet ist;
- 15 II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Tei-
len Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis
10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5
Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-
Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1
20 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser
erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40
Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-
Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1
25 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25
Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfrak-
tion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des An-
lagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 30 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-
Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der
Diisobutyl-naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natri-
umsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und
7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines
35 Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97
Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält
3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92
40 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen
Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels
gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine
gute Haftfähigkeit;

- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen läßt sich durch folgende Versuche zeigen:

- Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 5 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
10 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
15 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen die Krautfäule an Tomaten verursacht durch *Phytophthora infestans*

- 20 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer kalten wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Phytophthora infestans* mit einer Dichte
25 von $0,25 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 18 und 20°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.
30

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

35	Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	1	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
40	2	Ia (Benthiavalicarb)	3 1,5 0,75 0,375 0,19	89 83 78 67 56
45	3	II (Dithianon)	7,5 3,75 1,9	0 0 0

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	Ia + II 0,75 + 7,5 ppm 1 : 10	100	78
10	Ia + II 0,375 + 3,75 ppm 1 : 10	100	67
15	Ia + II 0,19 + 1,9 ppm 1 : 10	100	56
20	Ia + II 1,5 + 1,9 ppm 1 : 1,25	100	83
25	Ia + II 3 + 1,9 ppm 1,6 : 1	100	89

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Anwendungsbeispiel 2: Dauerwirkung gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 3 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

40

45

Tabelle C - Einzelwirkstoffe

	Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	9	Kontrolle (unbehandelt)	(96 % Befall)	0
	10	Ia (Benthiavalicarb)	3	84
1,5			79	
0,375			58	
0,19			48	
10	11	II (Dithianon)	3,75 1,9	58 48

Tabelle D - erfindungsgemäße Kombinationen

15	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
20	12	Ia + II 0,375 + 3,75 ppm 1 : 10	90	82
	13	Ia + II 0,19 + 1,9 ppm 1 : 10	84	73
25	14	Ia + II 1,5 + 1,9 ppm 1 : 1,25	100	73
	15	Ia + II 3 + 1,9 ppm 1,6 : 1	100	92

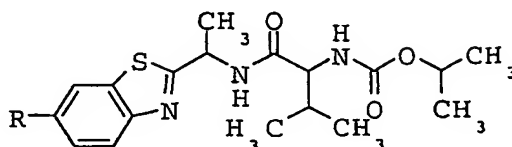
*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend

A) mindestens ein Valinamidderivat der Formel I

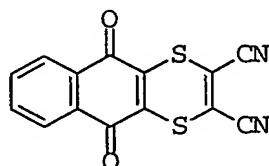


I

in der R Halogen bedeutet,

und

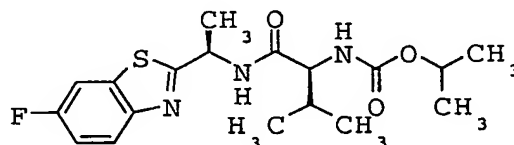
B) die Verbindung der Formel II



II

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach den Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Valinamidderivat I die Verbindung Ia



Ia

enthalten ist.

3. Fungizide Mischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I zu der Verbindung II 10:1 bis 1:100 ist.

4. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I und der Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.

11

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 500 g/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 2000 g/ha der Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 10
8. Verwendung der Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer Mischung gemäß Anspruch 1.
- 15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/32 //(A01N43/32,47:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 44215 A (KRUEGER BERND WIELAND ; GAYER HERBERT (DE); ASSMANN LUTZ (DE); BAYE) 21 June 2001 (2001-06-21) page 2, line 4 -page 22, line 7 page 40, line 16 -page 41, line 19 page 44, line 11 -page 45, line 15	1-8
Y	WO 01 62083 A (BASF AG) 30 August 2001 (2001-08-30) page 1, line 6 -page 2, line 25 page 3, line 1 - line 32 page 7, line 14 page 7, line 32 -page 8, line 31 page 9, line 3 - line 27 -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2003

Date of mailing of the international search report

07/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06891

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 610 764 A (BAYER AG) 17 August 1994 (1994-08-17) cited in the application page 2, line 12 - line 28 page 4, line 33 - line 43 page 7, line 29 - line 31 page 7, line 51 -page 8, line 7 page 9, line 5 - line 8 page 10, line 20 - line 21 page 11, line 33 - line 41 page 13, line 55 -page 14, line 24 -----	1-8
A	EP 1 028 125 A (ISAGRO RICERCA SRL) 16 August 2000 (2000-08-16) page 2, line 47 -page 3, line 6 page 3, line 48 - line 52 page 4, line 31 page 13, line 25 -page 14, line 58 claim 15 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Application No
 PCT/EP 03/06891

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0144215	A	21-06-2001	DE 10021412 A1	21-06-2001
			AT 243933 T	15-07-2003
			AU 2164101 A	25-06-2001
			BR 0016336 A	27-08-2002
			CA 2393988 A1	21-06-2001
			CN 1409596 T	09-04-2003
			CZ 20022079 A3	16-10-2002
			DE 50002776 D1	07-08-2003
			WO 0144215 A2	21-06-2001
			EP 1239733 A2	18-09-2002
			HU 0203563 A2	28-02-2003
			JP 2003516979 T	20-05-2003
			TR 200201544 T2	21-11-2002
			US 2003105146 A1	05-06-2003
WO 0162083	A	30-08-2001	AU 4241401 A	03-09-2001
			CA 2400221 A1	30-08-2001
			CN 1406109 T	26-03-2003
			CZ 20022836 A3	13-11-2002
			WO 0162083 A2	30-08-2001
			HU 0204516 A2	28-05-2003
			SK 12122002 A3	01-04-2003
			US 2002065313 A1	30-05-2002
EP 0610764	A	17-08-1994	DE 4304172 A1	25-08-1994
			BR 9400484 A	27-09-1994
			CN 1329828 A	09-01-2002
			CN 1091238 A ,B	31-08-1994
			DE 59408221 D1	17-06-1999
			EP 0610764 A1	17-08-1994
			ES 2133426 T3	16-09-1999
			GR 3030458 T3	29-10-1999
			HU 66297 A2	28-11-1994
			IL 108603 A	16-07-2000
			JP 6247810 A	06-09-1994
			PL 302198 A1	22-08-1994
			RU 2176449 C2	10-12-2001
			US 6057363 A	02-05-2000
			US 2002173542 A1	21-11-2002
			US 5491165 A	13-02-1996
			US 6245772 B1	12-06-2001
			US 5650423 A	22-07-1997
			US 2001006964 A1	05-07-2001
			US 5776976 A	07-07-1998
			ZA 9400947 A	25-08-1994
EP 1028125	A	16-08-2000	IT MI982583 A1	30-05-2000
			AU 756519 B2	16-01-2003
			AU 6062899 A	01-06-2000
			BR 9905751 A	29-08-2000
			EP 1028125 A1	16-08-2000
			JP 2000198797 A	18-07-2000
			NZ 501346 A	27-10-2000
			US 6448228 B1	10-09-2002

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N43/32 //(A01N43/32,47:12)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 44215 A (KRUEGER BERND WIELAND ;GAYER HERBERT (DE); ASSMANN LUTZ (DE); BAYE) 21. Juni 2001 (2001-06-21) Seite 2, Zeile 4 -Seite 22, Zeile 7 Seite 40, Zeile 16 -Seite 41, Zeile 19 Seite 44, Zeile 11 -Seite 45, Zeile 15 ---	1-8
Y	WO 01 62083 A (BASF AG) 30. August 2001 (2001-08-30) Seite 1, Zeile 6 -Seite 2, Zeile 25 Seite 3, Zeile 1 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 14 Seite 7, Zeile 32 -Seite 8, Zeile 31 Seite 9, Zeile 3 - Zeile 27 --- -/--	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 610 764 A (BAYER AG) 17. August 1994 (1994-08-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 12 - Zeile 28 Seite 4, Zeile 33 - Zeile 43 Seite 7, Zeile 29 - Zeile 31 Seite 7, Zeile 51 -Seite 8, Zeile 7 Seite 9, Zeile 5 - Zeile 8 Seite 10, Zeile 20 - Zeile 21 Seite 11, Zeile 33 - Zeile 41 Seite 13, Zeile 55 -Seite 14, Zeile 24 ----	1-8
A	EP 1 028 125 A (ISAGRO RICERCA SRL) 16. August 2000 (2000-08-16) Seite 2, Zeile 47 -Seite 3, Zeile 6 Seite 3, Zeile 48 - Zeile 52 Seite 4, Zeile 31 Seite 13, Zeile 25 -Seite 14, Zeile 58 Anspruch 15 -----	1-8

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Inventor's Aktenzeichen

PCT/EP 03/06891

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0144215	A	21-06-2001	DE 10021412 A1 21-06-2001
			AT 243933 T 15-07-2003
			AU 2164101 A 25-06-2001
			BR 0016336 A 27-08-2002
			CA 2393988 A1 21-06-2001
			CN 1409596 T 09-04-2003
			CZ 20022079 A3 16-10-2002
			DE 50002776 D1 07-08-2003
			WO 0144215 A2 21-06-2001
			EP 1239733 A2 18-09-2002
			HU 0203563 A2 28-02-2003
			JP 2003516979 T 20-05-2003
			TR 200201544 T2 21-11-2002
			US 2003105146 A1 05-06-2003
WO 0162083	A	30-08-2001	AU 4241401 A 03-09-2001
			CA 2400221 A1 30-08-2001
			CN 1406109 T 26-03-2003
			CZ 20022836 A3 13-11-2002
			WO 0162083 A2 30-08-2001
			HU 0204516 A2 28-05-2003
			SK 12122002 A3 01-04-2003
			US 2002065313 A1 30-05-2002
EP 0610764	A	17-08-1994	DE 4304172 A1 25-08-1994
			BR 9400484 A 27-09-1994
			CN 1329828 A 09-01-2002
			CN 1091238 A , B 31-08-1994
			DE 59408221 D1 17-06-1999
			EP 0610764 A1 17-08-1994
			ES 2133426 T3 16-09-1999
			GR 3030458 T3 29-10-1999
			HU 66297 A2 28-11-1994
			IL 108603 A 16-07-2000
			JP 6247810 A 06-09-1994
			PL 302198 A1 22-08-1994
			RU 2176449 C2 10-12-2001
			US 6057363 A 02-05-2000
			US 2002173542 A1 21-11-2002
			US 5491165 A 13-02-1996
			US 6245772 B1 12-06-2001
			US 5650423 A 22-07-1997
			US 2001006964 A1 05-07-2001
			US 5776976 A 07-07-1998
			ZA 9400947 A 25-08-1994
EP 1028125	A	16-08-2000	IT MI982583 A1 30-05-2000
			AU 756519 B2 16-01-2003
			AU 6062899 A 01-06-2000
			BR 9905751 A 29-08-2000
			EP 1028125 A1 16-08-2000
			JP 2000198797 A 18-07-2000
			NZ 501346 A 27-10-2000
			US 6448228 B1 10-09-2002